

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Mai 2005 (19.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/045979 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002443

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. November 2004 (04.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 51 955.6 7. November 2003 (07.11.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUCHKREMER, Hans, Peter [DE/DE]; Im Mühlenkamp 31, 52525 Heinsberg (DE). TIETZ, Frank [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse 18, 52428 Jülich (DE). MAI, Andreas [DE/DE]; Gleueler Strasse 253, 50935 Köln (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382 Niederzier (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATHODE MATERIAL FOR A HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL (SOFC) AND A CATHODE THAT CAN BE PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: KATHODENWERKSTOFF FÜR EINE HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE (SOFC) SOWIE EINE DARAUS HERSTELLBARE KATHODE

(57) Abstract: The invention relates to a cathode material, particularly for use in a high-temperature fuel cell, comprising substoichiometric $\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$, with $0.02 \leq x \leq 0.05$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 0.25$ and with Ln = lanthanides, M = strontium or calcium and C = cobalt or copper. By using a particular production method, in which this cathode material having a specified grain size is used, and in which a (Ce, Gd) $\text{O}_{2-\delta}$ -intermediate layer is advantageously formed between the cathode and electrolyte, a cathode is obtained that, when used in a high-temperature fuel cell, can achieve a power greater than 1 W/cm² already at 750 °C and a cell voltage of 0.7 V.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Kathodenwerkstoff, insbesondere für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend unterstöchiometrisches $\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$, mit $0.02 \leq x \leq 0.05$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 0.25$ und mit Ln = Lanthanide, M = Strontium oder Kalzium und C = Kobalt oder Kupfer. Durch ein besonderes Herstellungsverfahren, bei dem dieser Kathodenwerkstoff mit einer bestimmten Korngrösse eingesetzt wird, und bei dem vorteilhaft zwischen Kathode und Elektrolyt eine (Ce, Gd) $\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht gebildet wird, wird eine Kathode erhalten, die im Einsatz in einem Hochtemperatur-Brennstoffzelle schon bei 750 °C und einer Zellspannung von 9,7 V eine Leistung von mehr als 1 W/cm² erzielen kann.

WO 2005/045979 A2

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 1.2098PCT	FOR FURTHER ACTION		See item 4 below
International application No. PCT/DE2004/002443	International filing date (<i>day/month/year</i>) 04 November 2004 (04.11.2004)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 07 November 2003 (07.11.2003)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).
2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> Box No. I | Basis of the report |
| <input type="checkbox"/> Box No. II | Priority |
| <input type="checkbox"/> Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| <input type="checkbox"/> Box No. IV | Lack of unity of invention |
| <input checked="" type="checkbox"/> Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| <input checked="" type="checkbox"/> Box No. VI | Certain documents cited |
| <input type="checkbox"/> Box No. VII | Certain defects in the international application |
| <input type="checkbox"/> Box No. VIII | Certain observations on the international application |

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland		Date of issuance of this report 22 May 2006 (22.05.2006)
Facsimile No. +41 22 740 14 35		Authorized officer Ellen Moyse
Form PCT/IB/373 (January 2004)		Telephone No. +41 22 338 89 75

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

An:

siehe Formular PCT/ISA/220

PCT

REC'D 03 MAY 2006

WIFO

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHIED DER INTERNATIONALEN RECHERCHENBEHÖRDE (Regel 43bis.1 PCT)

Absenddatum
(Tag/Monat/Jahr)
210 (Blatt 2)

siehe Formular PCT/ISA/

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
siehe Formular PCT/ISA/220

WEITERES VORGEHEN
siehe Punkt 2 unten

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002443

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
04.11.2004

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
07.11.2003

Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC
INV. H01M8/12

Anmelder
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH

1. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43b/s.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☒ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

2. WEITERES VORGEHEN

Wird ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt, so gilt dieser Bescheid als schriftlicher Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde ("IPEA"); dies trifft nicht zu, wenn der Anmelder eine andere Behörde als diese als IPEA wählt und die gewählte IPEA dem Internationale Büro nach Regel 66.1bis b) mitgeteilt hat, dass schriftliche Bescheide dieser Internationalen Recherchenbehörde nicht anerkannt werden.

Wenn dieser Bescheid wie oben vorgesehen als schriftlicher Bescheid der IPEA gilt, so ist der Anmelder aufgefordert, bei der IPEA vor Ablauf von 3 Monaten ab dem Tag, an dem das Formblatt PCT/ISA/220 abgesandt wurde oder vor Ablauf von 22 Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft, eine schriftliche Stellungnahme und, wo dies angebracht ist, Änderungen einzureichen.

Weitere Optionen siehe Formblatt PCT/ISA/220.

3. Nähere Einzelheiten siehe die Anmerkungen zu Formblatt PCT/ISA/220.

Name und Postanschrift der
Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patent
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Datum der Fertigstellung
dieses Bescheids

siehe Formular
PCT/ISA/210

Bevollmächtigter Bediensteter

BARENBRUG, G

Tel. +31 70 340-8998



**SCHRIFTLICHER BESCHEID DER
INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE**

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002443

Feld Nr. 1 Grundlage des Bescheids

1. Hinsichtlich der Sprache beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache , bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

2. Hinsichtlich der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz, die in der internationalen Anmeldung offenbart wurde und für die beanspruchte Erfindung erforderlich ist, ist der Bescheid auf folgender Grundlage erstellt worden:

a. Art des Materials

- ☐ Sequenzprotokoll
- ☐ Tabelle(n) zum Sequenzprotokoll

b. Form des Materials

- ☐ in Papierform
- ☐ in elektronischer Form

c. Zeitpunkt der Einreichung

- ☐ in der eingereichten internationalen Anmeldung enthalten
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in elektronischer Form eingereicht
- ☐ bei der Behörde nachträglich für die Zwecke der Recherche eingereicht

3. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls und/oder einer dazugehörigen Tabelle eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.

4. Zusätzliche Bemerkungen:

**SCHRIFTLICHER BESCHEID DER
INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE**

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002443

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur
Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit	Ja: Ansprüche 7-12 Nein: Ansprüche 1-6
Erfinderische Tätigkeit	Ja: Ansprüche 7-12 Nein: Ansprüche 1-6
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja: Ansprüche: 1-12 Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regeln 43*bis*.1 und 70.10)
und / oder
2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regeln 43*bis*.1 und 70.9)
siehe Formular 210

Zu Punkt V.

- 1 Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:
D1 : US 2002/048699 A1 (STEELE B.C.H. ET AL)
- 2 NEUHEIT (Artikel 33(2) PCT)
 - 2.1 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand des Anspruchs 1 im Sinne von Artikel 33(2) PCT nicht neu ist.
 - 2.2 Dokument D1 offenbart (die Verweise in Klammern beziehen sich auf dieses Dokument): Eine Kathode für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle umfassend einen Kathodenwerkstoff mit der chemischen Zusammensetzung gemäss der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$, wobei die Kathode eine mittlere Korngrösse im Bereich von 0,1 bis 1,0 μm aufweist (siehe Absatz 65 - 66).
 - 2.3 Die Ansprüche 2-6 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in Bezug auf Neuheit bzw. erfinderische Tätigkeit erfüllen.
 - 2.4 Die in den abhängigen Ansprüche 7-9 enthaltene Merkmalskombination ist aus dem vorliegenden Stand der Technik weder bekannt, noch wird sie durch ihn nahegelegt.
 - 2.5 Anspruch 10 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, mit den Schritten
 - auf einen Anoden-Elektrolyt Schichtverbund wird $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\text{delta}}$ -Pulver mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 0,8 μm aufgebracht und gesintert, wobei eine $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\text{delta}}$ -Zwischenschicht entsteht,
 - auf diese Zwischenschicht wird ein Kathodenwerkstoff mit der chemischen Zusammensetzung gemäss der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$ als Pulver mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 2 μm aufgebracht und gesintert.
 - 2.6 Diese Kombination von Merkmalen ist nicht offenbart oder suggeriert in dem Stand

der Technik. Der Gegenstand des Anspruchs 10 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

2.7 Anspruch 12 offenbart die Verwendung einer Kathode mit einem Kathodenwerkstoff mit der chemischen Zusammensetzung gemäss der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$ in einer Brennstoffzelle, wobei die Kathode benachbart zu einer (Ce, Gd)_{2-delta}-Zwischenschicht mit einer Porosität von weniger als 30 % angeordnet ist.

2.8 Diese Kombination von Merkmalen ist nicht offenbart oder suggeriert in dem Stand der Technik. Der Gegenstand des Anspruchs 12 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

3 ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT (Artikel 33(3) PCT)

3.1 UNABHÄNGIGER ANSPRUCH 10

3.2 Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Es offenbart (die Verweise in Klammern beziehen sich auf dieses Dokument): Verfahren zur Herstellung einer Kathode, mit dem Schritt: auf einen Anoden-Elektrolyt Schichtverbund wird ein Kathodenwerkstoff mit der chemischen Zusammensetzung gemäss der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$, als Pulver mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 2 µm aufgebracht und gesintert (siehe Absatz 65 - 66), von dem sich der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 10 dadurch unterscheidet, daß: - auf einen Anoden-Elektrolyt Schichtverbund (Ce, Gd)O_{2-delta}-Pulver mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 0,8 µm wird aufgebracht und gesintert, wobei eine (Ce, Gd)_{2-delta}-Zwischenschicht entsteht.

3.3 Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß eine Kathode verfahren wird, wobei kein SrZrO₃ zwischen den Elektrolyt und die Kathode entsteht.

3.4 Die in Anspruch 10 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht aus den folgenden Gründen auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT):

Es ist nicht suggeriert in dem Stand der Technik ein (Ce, Gd)O_{2-delta}-Pulver mit einer mittleren Korngrösse von weniger als 0,8 µm zu verwenden.

- 3.5 Der Anspruch 11 ist vom Anspruch 10 abhängig und erfüllt damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.
- 3.6 UNABHÄNGIGER ANSPRUCH 12
- 3.7 Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Es offenbart (die Verweise in Klammern beziehen sich auf dieses Dokument): Verwendung einer Kathode für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle umfassend einen Kathodenwerkstoff mit der chemischen Zusammensetzung gemäss der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$, wobei die Kathode eine mittlere Korngrösse im Bereich von 0,1 bis 1,0 μm aufweist (siehe Absatz 65 - 66), von dem sich der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 12 dadurch unterscheidet, daß: die Kathode benachbart zu einer $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\text{delta}}$ -Zwischenschicht mit einer Porosität von weniger als 30 % angeordnet ist.
- 3.8 Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß eine Kathode verfahren wird, wobei kein SrZrO_3 zwischen den Elektrolyt und die Kathode entsteht.
- 3.9 Die in Anspruch 12 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht aus den folgenden Gründen auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT):
Es ist nicht suggeriert in dem Stand der Technik ein $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\text{delta}}$ -Zwischen-schicht mit einer Porosität von weniger als 30 % zu verwenden.
- 4 KLARHEIT
- 4.1 Es gibt einige orthographische Fehler z.B., Seite 5, Zeile 21 "unterstöchiometisch" statt "unterstöchiometrisch", und Anspruch 9 "\$" statt "%".